

(甲醇), $C_7H_6O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.91 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3), 7.45 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-4), 6.87 (1H, t, $J = 8.2$ Hz, H-5), 7.86 (1H, dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz, H-6)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 113.9 (C-1), 163.6 (C-2), 118.1 (C-3), 136.6 (C-4), 120.0 (C-5), 131.5 (C-6), 173.5 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故确定化合物 X 为 2-羟基苯甲酸。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 第六十三卷. 北京: 科学出版社, 1997.
- [2] Zhang W, Lou H X, Li G Y, et al. A new triterpenoid from *Entodon okamurae* Broth [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2003, 5(3): 189-195.
- [3] Kayser O, Kolodziej H. Highly oxygenated coumarins from *Pelargonium sidoides* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(5): 1181-1185.
- [4] Reynolds W F, Mclean S, Poplawski J, et al. Total assign-
- ment of ^{13}C -NMR and 1H -NMR spectra of three isomeric triterpenol derivatives by 2D NMR: an investigation of the potential utility of 1H -NMR chemical shift in structural investigations of complex natural products [J]. *Tetrahedrons*, 1986, 42(13): 3419-3428.
- [5] Houghton P J, Lian L M. Triterpenoids from *Desfontainia spinosa* [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(8): 1939-1944.
- [6] 吴晓鹏, 陈辉, 蒋才武, 等. 椴木风车子叶中萜类化合物的研究 [J]. 中草药, 2008, 39(4): 512-514.
- [7] Maillard M, Adewunmi C O, Hostettmann K. A triterpene glycoside from the fruits of *Tetrapleura tetraptera* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(4): 1321-1323.
- [8] Sashida Y, Ogawa K, Mori N, et al. Triterpenoids from the fruit galls of *Actinidia polygama* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(8): 2801-2804.
- [9] Kizu H, Tomimori T. Studies on the constituents of *Clematis* species. V¹⁾ on the saponins of the root of *Clematis chinensis* Osbeck. (5) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(9): 3340-3346.
- [10] 刘明韬, 韩志超, 吴立军, 等. 龙胆的化学成分研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2005, 22(2): 103-105.

大接骨丹化学成分研究(Ⅱ)

王燕燕^{1,3}, 涂念^{2,3}, 张勇慧^{2,3*}, 阮汉利^{2,3}, 皮慧芳^{2,3}

(1. 三峡大学第一临床医学院 宜昌市中心人民医院, 湖北 宜昌 443003; 2. 华中科技大学同济药学院, 湖北 武汉 430030; 3. 湖北省天然药物化学与资源评价重点实验室, 湖北 武汉 430030)

摘要:目的 研究大接骨丹 *Torricellia angulata* 根皮的化学成分。方法 对大接骨丹 95%乙醇提取物的醋酸乙酯部位进行色谱分离, 通过波谱分析或直接与对照品对照进行结构鉴定。结果 分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (I)、7-羟基-6-甲氧基香豆素 (II)、硬脂酸 (III)、软脂酸 (IV)、syringoylglycerol (V)、2-H-1-benzopyran-2-one (VI)、3,5-二甲氧基苯甲醛 (VII)、 β -胡萝卜素 (VIII)、9-H-pyrano[2,3-f]-1,4-benzodioxin-9-one (IX)、(E)-对甲基苯丙烯醛 (X)、7-羧基- β -胡萝卜素 (XI)、邻,对-二甲氧基苯甲酸 (XII)、10-griselinosidic acid (XIII)。结论 化合物 II、V~VII、IX~XIII 为首次从该植物中分离得到, 化合物 V、VI、IX 为首次从鞘柄木属植物中分离得到。

关键词: 大接骨丹; 山茱萸科; 7-羟基-6-甲氧基香豆素

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2009)10-1551-03

大接骨丹为山茱萸科(明里木科)鞘柄木属植物齿裂鞘柄木 *Torricellia angulata* Oliv. var. *intermedia* (Harms) Hu 的根、花、叶, 又名水冬瓜、接骨丹、明里木、接骨草、水五加等。其味苦、辛、微麻, 性平, 具有活血祛瘀、祛风利湿的功效, 根皮、叶用于风湿性关节痛、产后腰痛、慢性肠炎、腹泻, 外用治疗骨折、跌打损伤, 花用于治疗血瘀经闭^[1,2]。大接骨丹化学成分的研究报道仅限于正丁醇部位^[3]。本实

验主要研究其醋酸乙酯部位的化学成分, 从中分得 13 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (I)、7-羟基-6-甲氧基香豆素 (II)、硬脂酸 (III)、软脂酸 (IV)、syringoylglycerol (V)、2-H-1-benzopyran-2-one (VI)、3,5-二甲氧基苯甲醛 (VII)、 β -胡萝卜素 (VIII)、9-H-pyrano[2,3-f]-1,4-benzodioxin-9-one (IX)、(E)-对甲基苯丙烯醛 (X)、7-羧基- β -胡萝卜素 (XI)、邻,对-二甲氧基苯甲酸 (XII)、10-griselinosidic acid

* 收稿日期: 2009-02-15

基金项目: 国家自然科学基金(30973865); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-08-0224)

作者简介: 王燕燕(1964—), 女, 湖北宜昌人, 主任药师, 主要从事中药药理学研究。

* 通讯作者 张勇慧 Tel: (027) 83666300 E-mail: zhangyh@mails.tjmu.edu.cn

(XII)。化合物 II、V~VII、IX~XII 为首次从该植物中分离得到,化合物 V、VI、IX 为首次从鞘柄木属植物中分离得到。

1 仪器和材料

X-4 型显微熔点测定仪;Bruker AM-400 型核磁共振光谱仪,TMS 为内标;柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂产品);Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司)。大接骨丹药材采自湖北恩施自治州,由本校陈家春教授鉴定为大接骨丹 *Torrice-lia angulata* Oliv. var. *intermedia* (Harms) Hu 的根皮,凭证标本(YH061012)存放于华中科技大学同济药学院。

2 提取与分离

干燥大接骨丹根及树皮 7.52 kg,粉碎,95%乙醇回流提取 4 次(每次 50 L,回流 8 h),合并提取液,浓缩得浸膏 716 g。浸膏用水分散,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,得到石油醚萃取物 95 g、醋酸乙酯萃取物 146 g、正丁醇萃取物 204 g、水萃取物 270 g。取醋酸乙酯部分(120 g)进行反复硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 纯化后,得到 13 个化合物。

3 结构鉴定

化合物 I:无色针晶,mp 137~138 °C,与 β -谷甾醇的薄层色谱 Rf 值一致,混合熔点不下降,鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物 II:淡黄色针晶(丙酮),mp 202~204 °C,紫外光 254 nm 下有蓝色荧光。¹H-NMR (acetone-d₆, 400 MHz) δ : 8.84 (1H, s, 7-OH), 7.86 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 7.21 (1H, s, H-5), 6.81 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 3.90 (3H, s, 6-OCH₃); ¹³C-NMR (acetone-d₆, 400 MHz) δ : 160.6 (C-2), 151.0 (C-7), 150.2 (C-6), 145.0 (C-9), 143.8 (C-4), 112.4 (C-8), 111.2 (C-5), 109.1 (C-10), 102.8 (C-3), 55.8 (6-OCH₃)。以上数据与文献基本一致^[4],鉴定为 7-羟基-6-甲氧基香豆素。

化合物 III:白色颗粒(醋酸乙酯),mp 71~72 °C,与硬脂酸对照品共薄层,Rf 值一致,鉴定为硬脂酸。

化合物 IV:白色颗粒,易溶于醋酸乙酯,mp 51~53 °C,与软脂酸对照品做 TLC 比较,二者 Rf 值一致,鉴定为软脂酸。

化合物 V:白色粉末,易溶于氯仿,紫外光 365 nm 下显单一暗斑。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 6.59 (2H, s, H-2', 6'), 4.74 (1H, d, J = 4.4 Hz, H-1), 3.91 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.69 (1H, m, H-

2), 3.36 (1H, dd, J = 11.2, 6.4 Hz, H-3a), 3.11 (1H, dd, J = 11.2, 4.8 Hz, H-3b); ¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 147.4 (C-3', 5'), 134.3 (C-1'), 132.1 (C-4'), 102.8 (C-2', 6'), 80.1 (C-2), 76.7 (C-1), 60.5 (C-3), 54.0 (3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献基本一致^[5],鉴定为 syringoylglycerol。

化合物 VI:淡黄色粉末,溶于 DMSO,紫外光 365 nm 下有蓝色荧光。¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) δ : 8.57 (1H, s, 4'-OH), 8.30 (1H, s, 8-OH), 7.95 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 6.91 (1H, s, H-5), 6.74 (2H, s, H-2', 6'), 6.34 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 5.07 (1H, br. s, 9'-OH), 4.95 (1H, br. s, 7'-OH), 4.35 (1H, d, J = 4.4 Hz, H-7'), 3.78 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.76 (3H, s, 6-OCH₃), 3.69 (1H, m, H-8'), 3.39 (1H, dd, J = 11.8, 4.8 Hz, H-9'), 3.10 (1H, dd, J = 11.8, 5.2 Hz, H-9'); ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) δ : 160.5 (C-2), 148.6 (C-6), 145.8 (C-3', 5'), 145.3 (C-4), 138.5 (C-7), 137.6 (C-8), 136.9 (C-1'), 132.2 (C-9), 126.1 (C-4'), 113.7 (C-10), 111.7 (C-5), 106.2 (C-2', 6'), 101.3 (C-3), 78.2 (C-8'), 77.0 (C-7'), 60.2 (C-9'), 56.5 (3', 5'-OCH₃), 56.3 (6-OCH₃)。以上数据与文献基本一致^[6],鉴定为 2 H-1-benzopyran-2-one。

化合物 VII:白色针晶,易溶于氯仿和丙酮。mp 46~47 °C,紫外光 365 nm 下有蓝色荧光。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 9.84 (1H, s, 1-CHO), 7.17 (2H, s, H-2, 6), 6.07 (1H, s, H-4), 3.97 (6H, s, 3, 5-OCH₃)。以上数据与文献基本一致^[7],鉴定为 3,5-二甲氧基苯甲醛。

化合物 VIII:白色粉末(醋酸乙酯),mp 290~292 °C,10% H₂SO₄-乙醇加热呈紫红色单一斑点,与对照品胡萝卜苷做 TLC 比较,二者 Rf 值相同,共 TLC 试验斑点不分离,鉴定为 β -胡萝卜苷。

化合物 IX:白色粉末,溶于 DMSO,微溶于丙酮、甲醇。mp 250~252 °C,紫外光 365 nm 下有蓝色荧光。¹H-NMR (acetone-d₆, 400 MHz) δ : 8.02 (1H, s, 4'-OH), 7.89 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 6.87 (2H, s, H-2', 6'), 6.85 (1H, s, H-5), 6.27 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 5.09 (1H, br. s, 9'-OH), 4.35 (1H, d, J = 4.4 Hz, H-7'), 3.78 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.76 (3H, s, 6-OCH₃), 3.69 (1H, m, H-8'), 3.39 (1H, dd, J = 11.8, 4.8 Hz, H-9'), 3.10 (1H, dd, J = 11.8, 5.2 Hz, H-9'); ¹³C-NMR (acetone-d₆, 400 MHz) δ : 159.9 (C-2), 148.0 (C-6),

146.0 (C-3', 5'), 144.3 (C-4), 138.8 (C-7), 137.8 (C-8), 136.8 (C-1'), 132.3 (C-9), 126.4 (C-4'), 113.4 (C-10), 111.6 (C-5), 105.6 (C-2', 6'), 100.8 (C-3), 80.4 (C-7'), 79.4 (C-8'), 60.6 (C-9'), 55.9 (3', 5'-OCH₃), 55.7 (6-OCH₃)。以上数据与文献基本一致^[6], 鉴定为 9-H-pyrano[2,3-f]-1,4-benzodioxin-9-one。

化合物 X: 白色羽状结晶, 易溶于氯仿。mp 43~45 °C, 紫外光 365 nm 下显单一暗斑。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 9.66 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1), 7.5 (2H, dd, J = 8.4, 2.8 Hz, H-2', 6'), 7.44 (1H, d, J = 16 Hz, H-3), 6.9 (2H, dd, J = 8.4, 2.8 Hz, H-3', 5'), 6.62 (1H, dd, J = 16, 7.6 Hz, H-2), 1.64 (3H, s, 4'-CH₃)。;¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 193.8 (C-1), 158.5 (C-3), 133.7 (C-4'), 130.6 (C-3', 5'), 127.0 (C-1'), 126.6 (C-2), 116.1 (C-2', 6'), 30.9 (4'-CH₃)。以上数据与文献基本一致^[8], 鉴定为 (E)-对甲基苯丙烯醛。

化合物 XI: 白色片状结晶, 易溶于吡啶、二甲基亚砜, 难溶于氯仿、甲醇。mp 114~116 °C。¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) δ : 5.32 (1H, s, H-6), 4.31 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 3.64 (1H, d, J = 11.6, 4.4 Hz, H-6'a), 3.64 (1H, d, J = 11.6, 4.8 Hz, H-6'b), 3.46 (1H, m, H-3), 2.9~3.1 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 0.95 (3H, s, 19-CH₃), 0.89 (3H, d, J = 6.4 Hz, 21-CH₃), 0.80 (3H, t, J = 5.2 Hz, 29-CH₃), 0.78 (3H, d, J = 4.0 Hz, 27-CH₃), 0.77 (3H, d, J = 4.4 Hz, 26-CH₃), 0.63 (3H, s, 18-CH₃)。;¹³C-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) δ : 207.3 (C-7), 166.7 (C-5), 121.7 (C-6), 101.2 (C-1'), 77.4 (C-3), 77.3 (C-2'), 77.2 (C-3'), 73.9 (C-5'), 70.60 (C-4'), 61.6 (C-6'), 56.7 (C-14), 55.9 (C-17), 50.1 (C-9), 45.6 (C-24), 42.3 (C-13), 38.8 (C-12), 37.3 (C-4), 36.7 (C-1), 36.0 (C-10), 33.8 (C-20), 31.9 (C-22), 31.9 (C-25), 29.7 (C-8), 29.2 (C-2), 28.3 (C-16), 26.0 (C-23), 24.3 (C-15), 23.1 (C-28), 21.1 (C-11), 20.2 (C-19), 19.6 (C-27), 19.4 (C-26), 19.1 (C-21), 12.3 (C-29), 12.1 (C-18)。以上数据与文献基本一致^[4], 鉴定为 7-羰基- β -胡萝卜素苷。

化合物 XII: 白色羽状结晶, 易溶于氯仿。mp 105~107 °C, 紫外光 365 nm 下显蓝色荧光。

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 11.16 (1H, s, 1-COOH), 8.01 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6), 7.30 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.91 (1H, s, H-3), 3.93 (3H, s, 2-OCH₃), 3.69 (3H, s, 4-OCH₃)。;¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 170.0 (1-COOH), 168.4 (C-4), 157.4 (C-2), 133.7 (C-6), 115.2 (C-1), 102.0 (C-5), 98.7 (C-3), 60.1 (2-OCH₃), 57.0 (3-OCH₃)。以上数据与文献基本一致^[9], 鉴定为邻, 对-二甲氧基苯甲酸。

化合物 XIII: 白色粉末, 易溶于二甲基亚砜, 难溶于氯仿、甲醇。mp 114~116 °C。¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) δ : 7.46 (1H, s, H-3), 5.01 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-1), 4.48 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 3.63 (3H, s, 12-COOCH₃), 3.41 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-5), 3.37 (1H, m, H-8), 3.10~3.30 (6H, m, H-2', 3', 4', 5', 6'), 2.60 (1H, m, H-9), 2.53 (2H, d, J = 6.8 Hz, H-7)。;¹³C-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) δ : 212.4 (C-6), 175.5 (C-10), 166.6 (C-11), 153.0 (C-3), 103.9 (C-4), 100.6 (C-1'), 96.9 (C-1), 77.6 (C-5'), 77.1 (C-3'), 73.4 (C-2'), 70.6 (C-4'), 61.7 (C-6'), 51.7 (C-12), 49.1 (C-5), 43.6 (C-9), 39.0 (C-8), 36.9 (C-7)。以上数据与文献基本一致^[3], 鉴定为 10-griselinosidic acid。

参考文献:

- [1] 刘运维. 云南中草药 [M]. 昆明: 昆明军区后勤部卫生部出版社, 1970.
- [2] 吴征镒. 新华本草纲要 [M]. 第3册. 上海: 上海科学技术出版社, 1990.
- [3] Wu S, Ma Y, Liu J, et al. The chemical constituents from *Toricellia angulata* [J]. *Acta Bot Yunnan*, 2000, 22: 214-218.
- [4] Li X, Lin L, Wu P, et al. Chemical constituents from barks of *Endospermum chinense* Benth. [J]. *J Trop Subtrop Bot*, 2007, 15: 35-39.
- [5] Matsuura H, Miyazaki H, Asakawa C, et al. Isolation of α -glucosidase inhibitors from hyssop [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65: 91-97.
- [6] Tanaka H, Ishihara M, Ichino K, et al. Total synthesis of coumarinolignans, aquillochin (cleomiscosin C) and cleomiscosin D [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36: 3833-3837.
- [7] Charlotte W. Acid-catalysed synthesis and deprotection of dimethyl acetals in a miniaturised electroosmotic flow reactor [J]. *Tetrahedron*, 2005, 61: 5209-5217.
- [8] Emma A. Arenediazonium *o*-benzenedisulfonimides as efficient reagents for Heck-type arylation reactions [J]. *Tetrahedron*, 2006, 62: 3146-3157.
- [9] Al-Maharik N. A new short synthesis of coumestrol and its application for the synthesis of [6, 6a, 11a-¹³C₃] coumestrol [J]. *Tetrahedron*, 2004, 60: 1637-1642.